

469/1944-45.

Alk. m.



ERŐS ELEKTROLYTEK NAGY HIGÍTÁSÚ  
VIZES OLDATAINAK BELSŐ SURLÓDÁSÁRÓL.

Doktori értekezés

Írta

és a Szegedi Tudományegyetem Matematikai és  
Természettudományi Karához benyújtja

REINBOLD ALICE.

---



ERŐS ELEKTROLYTEK NAGY HIGÍTÁSÚ  
VIZES OLDATAINAK BELSŐ SURLÓDÁSÁRÓL.

Doktori értekezés

Írta

és a Szegedi Tudományegyetem Matematikai és  
Természettudományi Karához  
benyújtja

REINBOLD ALICE.

— . —



B e v e z e t é s .

Elektrolyt oldatok belső surlódása a koncentrációval igen szorosan kapcsolódik össze. Ezt az összefüggést Sprungg /1/ a következő egyenlettel akarta megvilágítani:

$$\eta_c = \eta_0 / (1 + A c / \dots \dots \dots 1./$$

ahol  $\eta_c$  az oldat,  $\eta_0$  az oldószer viscositása,  $c$  az oldott anyag moláris koncentrációja és  $A$  az oldott sóra és a hőmérsékletre jellemző állandó.

Arrhenius /2/ a következő összefüggést állította fel:

$$\eta = A^c; \text{ vagy } \log. \eta = \log. A c \dots \dots \dots 2./$$

ahol  $\eta$  az oldat relatív belső surlódása a mindenkor i oldószerre vonatkoztatva.

Reyher /3/ és Wagner /4/ 1/8 és 1/2 normál koncentráció között igazolták a törvény érvényességét. Ezen a határon kívül szerintük csak néhány század százaléig pontos Arrhenius törvénye. Az  $A$  állandó a kationra és az aniónra jellemző két tényezőből tevődik össze, az egyes csoportokban a növekvő atomsúllyal a belső surlódás csökken.

Grüneisen /5/ szintén vizsgálta az Arrhenius féle törvény érvényességét, az egyenletet 0.1 molos oldatoknál töményebb esetben helyesnek, míg ennél higabb oldatoknál helytelennek találta. Ugyancsak az ő pontos mérései alapján kitűnt, hogy kis koncentraciókban az 1-es számú egyenlet sem érvényes. Grüneisen kísérleti adatait az

$$\frac{\eta_c}{\eta_0} - 1 = A c + B / 1 - \sqrt{c} + C c^2 \dots \dots \dots 3./$$



egyenlet fejezte ki, hol A, B és C a sótól és a hőmérséklet-től függő állandók,  $\alpha$  a disszociatio foka. Ez az egyenlet az állandók miatt csak interpolálással határozható meg. Rámu-tat a viscositás és a vezetőképesség közötti szoros össze-függésre. - Grüneisen szerint a specifikus viscositás;  $\eta-1$  concentratioval való változása egy minimumon áthaladó görbét ad. Ez az ugynevezett Grüneisen hatás.

1921-ben Jones és Dole /6/ az általuk vizsgált  $\text{BaCl}_2$  -nél igen széles concentratio határok között a következő ösz-szefüggést találták helyesnek:

$\eta_c = \eta_0 / (1 + A \sqrt{c})$  ..... 4./  
az egyenletet később egy újabb taggal bővítették ki;

$\eta_c = \eta_0 / (1 + A \sqrt{c} + Bc)$  ..... 5./  
A és B az oldott sókra és a hőmérsékletre jellemző állandók.

Jones és Dole használták még a következő egyenleteket is:

$$f = \frac{\eta_0}{\eta_c} = 1 + A \sqrt{c} \dots\dots\dots 6./$$

és

$$f = \frac{\eta_c}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{c} + Bc \dots\dots\dots 7./$$

ahol az előző megjelölést megtartva  $f = \frac{\eta_0}{\eta_c} = \frac{1}{\eta}$  a relativ fluiditás.

Falkenhagen /7/ elméleti uton jutott el a Jones-Dole féle egyenlethez. Levezetésében a teljes elektrolytes disso-ciatioról szóló Debey-Hückel elméletet használta fel. Elek-trolyt oldatokban minden egyes ion körül elektromos erőtér van, amely megköti az ellentétes töltésű ionokat. Így az ion körül ellentétes töltésű ionokból álló felhő jön létre. Ami-akor az elektrolyt oldatot a viscositás meghatározása céljá-ból áramoltatjuk, feltehető, hogy az ionok rétegről-rétegre különböző sebességgel haladnak és ennek következtében az e-redetileg symmetrikus töltéselosztás deformálódik. A külön-



böző sebességgel mozgó ionok egymásra gyakorolt hatása az oldószer belső surlódásának növekedését idézi elő. Mivel a középpontban lévő ion és az ionfelhő kötésének erősségét elsősorban az ionpotenciál szabja meg, értéke így elsősorban járul hozzá a viscositás értékének növeléséhez, hozzájárul azonban ehhez még az ionfelhő potenciálja is. Mivel az ionfelhő potenciálja  $\sqrt{c}$ -vel fordítottan arányos, a belső surlódás értéke is  $\sqrt{c}$ -vel lesz arányos. Ilyen megfontolások alapján vezette le Falkenhagen /7/ a

$$\frac{\eta_c}{\eta_0} = \eta = 1 + A \sqrt{c} \dots \dots \dots 8./$$

egyenletet. Mivel ez az egyenlet csak hígításban érvényes, még egy taggal bővítették ki;

$$\eta = 1 + A \sqrt{c} + Bc \dots \dots \dots 9./$$

ez az egyenlet a Jones és Dole által kísérletileg kapott eredményekkel azonos. A kísérleti adatokat kb. 0.1 mol.concentrációig adja vissza.

A. állandó értéke minden erős elektrolytnál pozitív, minden nem elektrolyt oldatnál zero. Kísérletileg extrapolálás útján kaphatjuk meg, megegyezik a görbe által az ordinátából lemetezett darabbal.

A. koefficiens értékét Falkenhagen és Vernon /7/ elméleti levezetései alapján számítás útján is megkaphatjuk:

$$A = \frac{1.45}{\eta_0 \sqrt{D_0 T}} \left[ \frac{\frac{v_1 / z_1}{/z_1 / + /z_2 /}}{\left( \frac{1_1 z_2^2 + 1_2 z_1^2}{4 \cdot 1_1 1_2} - \frac{(/z_2 / 1_1 - /z_1 / 1_2)^2}{1_1 1_2 \left[ \sqrt{1_1 + 1_2} + \sqrt{/z_2 / 1_1 + /z_1 / 1_2} \right] \sqrt{\frac{/z_1 / + /z_2 /}{/z_1 \cdot z_2 /}}} \right)^2} \right] 10./$$

Az egyenletben  $\eta_0$  jelenti az oldószer viscositását  $D_0$  az oldószer dielektromos állandóját, T az abszolút hőmér-



sékletet,  $z_1 z_2$  az ionok vegyértékét,  $l_1$  és  $l_2$  az ionok equivalens vezetőképességét  $/\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{-ben mérve}/$  és végül  $v_1$  az ionok számát, amelyre az elektrolyt molekula a disszociáció alkalmával széttesik.

Olyan biner elektrolytoknál, hogy a kation és az anion mozgékonyága azonos, egyszerűbb lesz az egyenlet, ilyen esetben A. csupán az ionok vegyértékétől  $/z/$  mozgékonyágától  $/l/$  abszolút hőmérséklettől  $/T/$  a tiszta oldószer dielektromos állandójától  $/D/$  és a belső surlódástól  $/\eta/$  függ.

$$A = \frac{51.2 \cdot 10^{-2} z^2}{l \eta_0 \sqrt{D_0 T}} \dots\dots\dots 11./$$

A fenti egyenletből újból láthatjuk a belső surlódás és a vezetőképesség közötti összefüggést.

B. állandó értékének kiszámítására még nincsen megfelelő egyenletünk, így ezt csak kísérletileg határozhatjuk meg. Finkelstein  $/8/$  levezetett ugyan egy egyenletet, mely a feloldott anyag részecskéinek az oldószerre gyakorolt hatását és az oldószer dipolmolekuláinak a relaxióját veszi tekintetbe. A "Bc" tag Finkelstein szerint két tagból tevődik össze, ezek közül az egyik az elektrosztatikai jellegű tag, a másik nem elektrolytokra is érvényes. Az egyenletben azonban egy nehezen definiálható fogalom, az ion-átmérő is szerepel, levezetések pedig elhanyagolások is történtek. Így B. állandó értékének kiszámításakor nem kapjuk vissza a kísérleti eredményeket. - Cox és Wolfenden  $/9/$  szerint B. állandó értéke az anionra és a kationra jellemző két tényezőből additíve tevődik össze. Laurence és Wolfenden  $/10/$ , továbbá Wagner  $/4/$  is igazolja ezt az additivitást.

Jones és Talley  $/11/$  a 9-es számú Falkenhagen-Dole féle egyenletet a következőképpen bővítették ki:

$$\eta = 1 + A \sqrt{c^+ Bc + Dc^2} \dots\dots\dots 12./$$

Bizonyos esetekben, pl. a CsJ és CsBr-nél szerintük



jobb az

$$\frac{\eta_0}{\eta_c} = f = 1 - A\sqrt{c} - Bc + Dc^2 \dots\dots\dots 13./$$

egyenlet.

Onsager és Fuoss /12/ szerint:

$$f = 1 - A\sqrt{c} - Bc + Dc \log c \dots\dots\dots 14.$$

egyenlet helyes.

Az elektrolyt oldatok azonban csak bizonyos koncentráció határok között követik a felállított törvényszerűségeket, nagy hígításban rendellenes tulajdonságokkal bírnak, amelyeket az oldószer és az oldott ionok között fellépő kölcsönhatások ismerete alapján magyarázhatunk. Már a Grüneisen hatás magyarázatát és a hármas vízmolekulák depolimerizációjában kell keresnünk. Még Sutherland /13/ rámutatott arra, hogy a hármas vízmolekulák depolimerizációja a belső surlódás értékét csökkenti. Applebey /14/ szerint a depolimerizáció csökkenti a viszcositást, míg az ionok és a disszociálatlan molekulák jelenléte növeli. Ha az ion még nincs nagyon hydraltált állapotban, az ionsurlódás hatása elenyészik a depolimerizáció hatása mellett; a görbe minimumon halad át.

Négyes elektrolyt oldatoknál azt tapasztaljuk, hogy azok a tiszta oldószernél kisebb viszcositást mutatnak, annak ellenére, hogy a nehezen mozgó nagyobb molekulák és ionok jelenléte, különösen az egyes ionok között fellépő kölcsönhatás következtében a belső surlódásnak növekednie kellene. Az oldószernél kisebb viszcositást kaphatunk akkor is, ha igen nagy hígítású oldatok belső surlódását mérjük. Ez az ugynevezett negatív viszcositás. Magyarázatát Jones és Vrazey /15/, továbbá Gittman /16/ a kationok belső surlódást csökkentő hatásában keresték. Szerintük az anionok és a disszociálatlan molekulák növelik a viszcositást. Tamman és Rabe /17/ szerint az oldott sók az oldószer belső nyomásának növekedését idézik elő. Rabinovich /18/ az oldószer-molekulák depolimerizációjában, Dede /19/ a disszociálatlan molekulák jelenlétével Ichikawa és Baba /20/ az oldott anyag víznél kisebb



viscositásának feltételezésével magyarázta a negatív belső surlódás fellépését.

A negatív belső surlódással kapcsolódik össze a Walden féle szabály érvénytelensége is, mint ahogyan erre Ullrich /21/ is rámutatott. Ha az ionok, mint suspendált testek viselkednek közepes sebességük megadott erőhatásoknál fordítva a arányos a belső surlódással és az ionátmérővel  $r$ -el. Így a vezetőképesség  $\Lambda = \text{const.} \cdot r$  /Walden féle szabály/. Ez számos ionra fennáll, az egyenlet segítségével  $\Lambda$  pontosan is kiszámítható. Ebből adódik az a megállapítás, hogy megadott ionra nézve a viscositásnak a hőmérséklet, vagy az oldószer által való variálásakor  $\Lambda \eta$ -val fordított arányban változik. A legtöbb anorganikus ion azonban nem követi a Walden féle szabályt, annak ellenére, hogy nem vizes oldatban, a szabálynak megfelelő módon viselkednek. Az eltérés az oldószer szerkezetével és a solvatációval magyarázható.

A víz asszociációja révén a többi folyadéktól eltérő tulajdonságokkal rendelkezik. Így pl. relative igen magas forráspontot, relative magas belső surlódást mutat, entropiája és felületi feszültsége is eltérést mutat a többi folyadékra fennálló törvényszerűségektől. Elektrolitek hozzáadása tulajdonságaira ugyanazt a hatást fejti ki, mint a nyomásnövekedés. Mindezek a tulajdonságok továbbá spektroszkopiai vizsgálatok rámutattak a víz quasi kristályos szerkezetére. A víz dipolmolekulái egymást megkötve szabályos elrendeződést mutatnak fel, - mely azonban már a magasabb hőmérsékleten a molekulák thermikus mozgása folytán felbomlik.

Már L. H. Adams /22/ és később G. Tamman /23/ is rámutattak arra, hogy elektrolitek hozzáadása az oldat egyes tulajdonságait pl. térfogatát ugyanugy befolyásolja, mint a nyomásnövekedés. Az ionok a belőlük származó erők folytán a folyadék molekuláris rendjét befolyásolják. Egyes vízmolekulákat szorosan magukhoz kötnek - miáltal az ionrádius is megnövekszik - a belső surlódás értéke növekszik, az ionok mozgékonyasága csökken, míg más molekulákat szabályos helyzetükből feloldják és így a víz kristályos szerkezetét megbontják. Ez a fizikai solvatáció mely az ionok mozgékonyaságát növeli, a



viscositás értékét pedig csökkenti. Ezeknek az erőknek, továbbá a nagyobb és nehezen mozgó molekuláknak és az ionok egymásra hatásának az eredője a valódi belső surlódás, amely tehát  $\eta$  vagy pozitív, vagy negatív lehet, aszerint, hogy melyik tényező jut túlsúlyba.

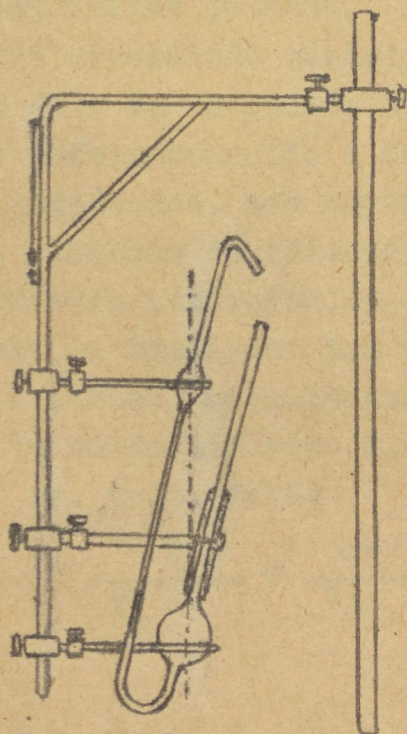
Ezek alapján érthetővé válik az is, hogy erősen hidratált, aránylag kis térfogatú ionok a víz szerkezetében viszonylag kis változást hoznak létre. Mivel a térfogatváltozás a távolhatás következménye, ebben az esetben az  $\alpha$  hatás is kisebb lesz. Itt inkább a kémiai solvatáció jut előtérbe.

### K i s é r l e t i r é s z .

A méréseket toluolos villanyregulatorral ellátott thermostátban  $25^{\circ}\text{C}$ -on végeztem. A thermostát hőmérsékleti ingadozása nem haladta meg a  $0.01^{\circ}\text{C}$ -t. A mérőeszköz Ostwald féle jénai üvegből készült viscosiméter volt, amely Cohen és Bruins /24/ útmutatásai szerint készült. Ennek betartásával 0.1 % hiba kerülhető el. A capilláris átmérője 0.4 mm, hossza 17 cm, a felső gömb térfogata kb.  $3\text{ cm}^3$ , az alsó gömb térfogata kb.  $50\text{ cm}^3$ , a vastagabb cső átmérője kb. 1 cm, a felső gömb felett lévő vékonyabb cső kb. 0.5 cm. A vékonyabb cső hajlított, hogy  $\pi$  perszemek a capillárisba ne essenek. A capilláris fokozatos kibővülésével a folyadék  $\pi$  örvénylése kiküszöbölhető. Nagyon fontos, hogy a viscosiméter méreteiben kísérletek folyamán ne történjék változás, mert különben az eredményekben eltéréseket kapunk. Mérések előtt a viscosimétert meleg kénsavas dichromáttal mostam át, majd destillált és kétszer destillált vízzel, végül a mérendő oldattal bőségesen átöblítettem. Ugyanígy tisztítottam a többi mérőeszközt is. A viscosiméterben a megmértendő és kemény szűrőpapíron már átszűrt oldatból  $30\text{ cm}^3$ -t



pipettáztam, majd a rázkódásmentesen felállított tartóba helyeztem. Az állandó nyomás betartása végett figyelni kell a viscosiméter felállítására, - a felső és alsó gömb középpontja egy függőleges egyenesbe kell essen - a folyadék térfogatra, a felületi feszültségre és a kinetikai energiára. A tartót a  $25^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$  hőmérsékletű thermostátba helyeztem. Az oldatot a vékony ágban a jel fölé szívom és egyszer mérés nélkül engedtem lefolyni. A méréseket a behelyezés után csak 15' múlva kezdem el, amikor a mérőeszköz és a folyadék a



1. ábra

thermostát hőmérsékletét már átvette. A megfigyeléseket a thermostát megvilágított üvegablakán át végeztem. Hogy a víz tiszta és átlátszó maradjon, a thermostátba kis zacskóban mercurijodidot függesztettem. A méréseket 0.1" beosztású stopperrel úgy végeztem, hogy mikor a viscosiméter felső jeléhez ért az oldat menetsége megindítottam az első jelnél pedig megállítottam az órát. Az áramlási időt leolvastam. Mérések alatt a thermostát kavaróját megállítottam, hogy a rázkódás ne befolyásolja az eredményeket. A méréseket ismételt betöltéssel végeztem és a kapott adatokat középértékkel-



tem. Az egyes méréseket addig folytattam, míg legalább 3 egyező adatot nem kaptam. - Ugyanigy határoztam meg a viscosiméter vizértékét is.

A sűrűséget  $\rho_{25}^{25}$  / Sprengel féle pyknometerrel határoztam meg 4 tizedes pontossággal. A relatív belső surlódást

$$\eta = \frac{\rho T}{\rho_0 T_0} + \rho_{25}^{25} \frac{T}{T_0} \dots\dots\dots 14./$$

egyenletből számítottam ki, hol  $T$  az oldat és  $T_0$  az oldószer kifolyási idejét jelenti.

A relatív viszcositás mérési hibája összetevődik a kifolyási idők és a sűrűségmérés százalékos hibájából. A kifolyási időt befolyásolhatja a capilláris eldugulása, a hőmérséklet ingadozása, nem egyenletes folyás a viscosiméter falán, rázkódás és időmérés. Ezeket a hibalehetőségeket igyekeztem kiküszöbölni. A kifolyási idő általában 600" volt, a kifolyási idő mérésénél a maximális eltérés 0.2", a sűrűség meghatározásakor végzett tömegmérésnél elkövetett maximális hiba 0.0005 gr. a lemért tömeg pedig kb. 70 gr. volt. Tehát

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} = \frac{T}{T} + \frac{\Delta T}{T_0} + \frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \frac{0.2}{600} + \frac{0.2}{600} + 2 \frac{0.0005}{70} \sim 0.066 \%$$

A koncentraciót minden esetben a törzsoldatból határoztam meg, néhány század százalékhelyi pontossággal. A Ni-t, mint nickeldimethylglyoximet a Co-t részben mint cobaltamoniumphosphát-ot, részben elektroanalízissel, a Cu-t elektroanalízissel határoztam meg.

A mérésekhez E. Merck féle pro anal. részót, pro anal. cobaltmentes nickelsókat és puriss nickelmentes cobaltsókat használtam.

A destillált vizet lugos permanganátról jénai üveg-ből való destilláló készüléken ismét átdestilláltam. Az oldatokat és a vizérték meghatározásához használt kétszer destillált vizet keményített szűrőpapirosra átszűrtem és becsiszolt dugós jénai üvegben tartottam. A hígításokat



25°C-on, hitelesített mérőlombikban végeztem és figyelembe véve az oldat tömegét is számítottam ki a hígítással járó koncentráció változásokat.

A z e g y e n l e t e k é r v é n y e s s é g e .

Vizsgáltam Cu SO<sub>4</sub>, Ni SO<sub>4</sub>, Ni Cl<sub>2</sub>, Ni /NO<sub>3</sub>/<sub>2</sub>, Co SO<sub>4</sub> és Co Cl<sub>2</sub> oldatok belső surlódását 25°C-on 0.1 mol.-tól 0.00001 mol. koncentráció között.

A kísérletek célja arra irányul, hogy nehézfémek oldatainál, igen nagy hígításban vizsgáljam meg a már felállított egyenletek érvényességét. Ezzel a szegedi egyetem szervetlen kémiai intézetében már végzett méréseket folytattam. /25,26,27./ A táblázatokban c az oldott só moláris koncentrációját,  $3^{24}$  az oldat 25° C-on mért sűrűségét 4° C-ra vonatkoztatva  $\eta_{25}^{25}$  a 25° C-u vízre vonatkoztatott relatív belső surlódást,  $\eta_{25}^{25} \cdot l$  a specifikus viszcositást

---

c

jelenti és végül A az Arrhenius féle egyenlet állandója.



## I. t á b l á z a t.

Cu SO<sub>4</sub>

25°C

$c \frac{\text{mol}}{\text{ltr}}$	$\sqrt{c}$	$s_4^{25}$	$n_{25}^{25}$	$\frac{n_{25}^{25-1}}{\sqrt{c}}$	$f_{25}^{25}$	$\frac{f_{25}^{25-1}}{\sqrt{c}}$	$\frac{n_{25}^{25-1}}{c}$	A
0.06907425	0.262819	1.009364	1.05219	0.198577	0.950399	-0.188726	0.755664	2.08863
0.0460495	0.214591	1.005331	1.03579	0.166882	0.965439	-0.161057	0.978446	2.14603
0.02302475	0.151738	1.001192	1.01866	0.122974	0.981700	-0.120601	0.810434	2.23215
0.0069084	0.0831108	0.9984518	1.007804	0.093589	0.992251	-0.0932369	1.13052	3.08377
0.004605	0.0678597	0.9979128	1.005452	0.080343	0.994577	-0.0799148	1.18394	3.25683
0.0023025	0.047984	0.997512	1.002856	0.059519	0.997151	-0.0593738	1.24041	3.39464
0.00092099	0.0303478	0.9972652	1.000616	0.020298	0.999384	-0.020298	0.668845	1.95137
0.0006907425	0.026819	0.9972241	1.000289	0.010996	0.999710	-0.0110341	0.418390	1.51945
0.0004605	0.0214591	0.9972083	0.9994107	-0.0274941	1.000589	0.0274475	-0.101651	0.278160
0.00025024	0.0151738	0.9971464	0.998610	-0.091647	1.001391	0.0916706	-6.03699	0.00237849
0.00009209	0.0095968	0.997074	0.998161	-0.192626	1.001841	0.191834	-19.9676	0.20903.10 <sup>8</sup>
0.00006907	0.00831108	0.997074	0.998304	-0.2034	1.001697	0.204185	-24.4804	0.228710.10 <sup>19</sup>
0.00002302	0.0047984	0.997074	0.998579	-0.29612	1.001422	0.296348	-61.7163	0.10171.10 <sup>25</sup>
0.000006907	0.00262819	0.997074	0.99953	-0.17883	1.000471	0.179216	-68.0427	0.27371.10 <sup>29</sup>

Ni SO<sub>4</sub>

## II. t á b l á z a t.

25°C

0.0748192	0.273531	1.009407	1.05023	0.183635	0.952177	-0.174836	0.671351	1.92521
0.0500243	0.223671	1.005393	1.0347	0.155145	0.966457	-0.149972	0.693663	1.97766
0.0249515	0.157960	1.001572	1.01873	0.118573	0.981614	-0.116396	0.750656	2.10373
0.01000874	0.1000437	0.998748	1.00799	0.0798751	0.992066	-0.0793053	0.798309	2.21471



$\text{NiSO}_4$ 

II. táblázat folytatása.

 $25^\circ\text{C}$ 

$c \frac{\text{mol}}{\text{ltr}}$	$\sqrt{c}$	$s_4^{25}$	$n_{25}^{25}$	$n_{25}^{25-1}$	$f_{25}^{25}$	$f_{25}^{25-1}$	$n_{25}^{25-1}$	A
0.00751016	0.0866612	0.998278	1.005915	0.0682543	0.994120	-0.0678504	0.787600	2.19296
0.00502692	0.0709007	0.997931	1.004254	0.059993	0.995788	-0.059407	0.846244	2.32672
0.0025027	0.050027	0.997477	1.002379	0.0475543	0.997621	-0.0474543	0.950573	2.58436
0.000993148	0.0315142	0.997291	1.000808	0.0255122	0.9991696	-0.025523	0.809547	2.25486
0.00050428	0.0224562	0.997151	1.00050	0.0222655	0.999500	-0.0222655	0.0991512	2.19472
0.000251469	0.0153558	0.997111	0.999991	-0.00050455	1.000008	0.00050456	-0.0318206	0.964911
0.0000996813	0.0099845	0.997108	0.999837	-0.016326	1.000163	0.0163253	-1.63521	0.194855
0.000050611	0.0071414	0.997088	0.999669	-0.046527	1.000331	0.0465207	-6.54008	0.00261553
0.0000100347	0.001001735	0.997074	0.999734	-0.265539	1.002667	0.266238	-26.5019	0.3020.10 <sup>-11</sup>

 $\text{Ni Cl}_2$ 

III. táblázat.

 $25^\circ\text{C}$ 

0.0709887	0.266437	1.006414	1.0328	0.123106	0.968241	-0.119198	0.462045	1.57560
0.0474528	0.217836	1.003289	1.02216	0.101727	0.978316	-0.0995424	0.46699	1.58722
0.0237718	0.154180	1.000246	1.01198	0.0777008	0.988155	-0.0768522	0.503957	1.65078
0.00958218	0.0978886	0.998377	1.005726	0.058495	0.994306	-0.0581681	0.597567	1.81460
0.00476864	0.0690553	0.997724	1.003228	0.0483043	0.996683	-0.048044	0.697892	2.00773
0.0023818	0.0488035	0.997452	1.00151	0.0309403	0.998492	-0.0308993	0.633976	1.88383
0.000960602	0.0309936	0.997238	1.000148	0.00477518	0.999851	-0.00480744	0.154074	1.166684
0.000712671	0.0266959	0.997726	1.000015	0.000561884	0.999985	-0.00056188	0.0210475	1.02156



III. táblázat folytatása.

Nl Cl<sub>2</sub>

25° C

$c \frac{\text{mol}}{\text{ltr}}$	$\sqrt{c}$	$s_4^{25}$	$n_{25}^{25}$	$\frac{n_{25}^{25}-1}{\sqrt{c}}$	$f_{25}^{25}$	$\frac{f_{25}^{25}-1}{\sqrt{c}}$	$\frac{n_{25}^{25}-1}{c}$	A
0.000478938	0.0218846	0.997195	0.999809	-0.0087276	1.000190	0.0086818	-0.398799	0,671934
0.0000966597	0.00983157	0.997074	0.999376	-0.063469	1.000624	0.063469	-0.645563	0.00157913
0.0000481128	0.00693634	0.997074	0.998966	-0.149069	1.001634	0.149069	-2.14911	0.463127.10 <sup>-9</sup>
0.000009700370	0.00311453	0.997074	0.99130	-0.279335	1.000870	0.274335	-89.6875	0.11298.10 <sup>-38</sup>

Nl/NO<sub>3</sub>/2

IV. t á b l á z a t.

25°C

0.0755079	0.274787	1.008796	1.00794	0.101678	0.972818	-0.0989202	0.415177	1.44046
0.0503416	0.224369	1.004987	1.01953	0.0890715	0.980845	-0.853726	0.396986	1.46841
0.0251535	0.158598	1.0009005	1.01068	0.0673398	0.989435	-0.0666147	0.424593	1.52536
0.0100629	0.100314	0.998601	1.004442	0.0442809	0.995577	-0.0440976	0.441424	1.55344
0.00756801	0.0869943	0.99826	1.003177	0.0365196	0.996833	-0.364047	0.419793	1.52065
0.00505343	0.0710874	0.997881	1.002123	0.0298646	0.997881	-0.0309337	0.42011	1.52143
0.001009865	0.0317783	0.997225	0.999921	-0.00248596	1.00078	0.0024545	-0.0782283	0.925405
0.000759843	0.0275652	0.997192	0.999741	-0.00939588	1.000259	0.00939588	-0.34086	1.711121
0.000507952	0.0225378	0.997152	0.99952	-0.0212975	1.00048	0.0212975	-0.94497	0.388976
0.000101256	0.01006164	0.997100	0.999205	-0.0790051	1.000795	0.0790051	-7.85133	0.0003907
0.000050996	0.00714114	0.997082	0.999138	-0.120709	1.000862	0.120709	-16.9033	0.4573.10 <sup>-7</sup>
0.00001018	0.00319073	0.997074	0.998638	-0.426861	1.001363	0.426861	-133.781	0.74284.10 <sup>-51</sup>



Co SO<sub>4</sub>

## V. táblázat

25°C

$c \frac{\text{mol}}{\text{ltr}}$	$\sqrt{c}$	$s_4^{25}$	$n_{25}^{25}$	$\frac{n_{25}^{25}-1}{\sqrt{c}}$	$f_{25}^{25}$	$\frac{f_{25}^{25}-1}{\sqrt{c}}$	$\frac{n_{25}^{25}-1}{c}$	A
0.103108	0.321104	1.013307	1.06554	0.204108	0.939327	-0.198294	0.635644	1.89282
0.0776451	0.278648	1.009333	1.05040	0.180873	0.952011	-0.172220	0.649107	1.88394
0.0519816	0.227995	1.005170	1.03364	0.147547	0.967454	-0.142748	0.647151	1.888990
0.0260637	0.161442	1.001157	1.01790	0.110875	0.982414	-0.108930	0.686778	1.97523
0.0103779	0.101872	0.998697	1.007182	0.0705003	0.992864	-0.069999	0.692048	1.99289
0.00778624	0.0882397	0.998328	1.005286	0.059837	0.994748	-0.0595196	0.678119	1.96663
0.0052149	0.0722146	0.997918	1.003309	0.0458218	0.996701	-0.0456828	0.634522	1.88430
0.00260945	0.0510828	0.997528	1.001358	0.0265842	0.998643	-0.0265647	0.0520414	1.68217
0.00103097	0.0322443	0.997247	0.999845	-0.00480764	1.000155	0.00480704	-0.149081	0.861719
0.000779178	0.0279137	0.997211	0.999530	-0.0168375	1.00047	0.0168375	-0.731546	0.54709
0.000522764	0.022864	0.997192	0.999304	-0.0304401	1.000695	0.0303970	-1.33138	0.264425
0.000104153	0.0102055	0.997101	0.998960	-0.101905	1.00104	0.101905	-9.98524	0.000046040
0.0000523361	0.00723437	0.997074	0.998293	-0.235956	1.001709	0.236233	-32.6235	0.67328.10 <sup>-19</sup>
0.0000104282	0.00322928	0.997074	0.998326	-0.518388	1.001676	0.51900	-160.525	0.7686.10 <sup>-69</sup>
0.0000010456	0.00102256	0.997074	0.998211	-1.74951	1.001791	1.75147	-171.090	0.23121.10 <sup>-763</sup>



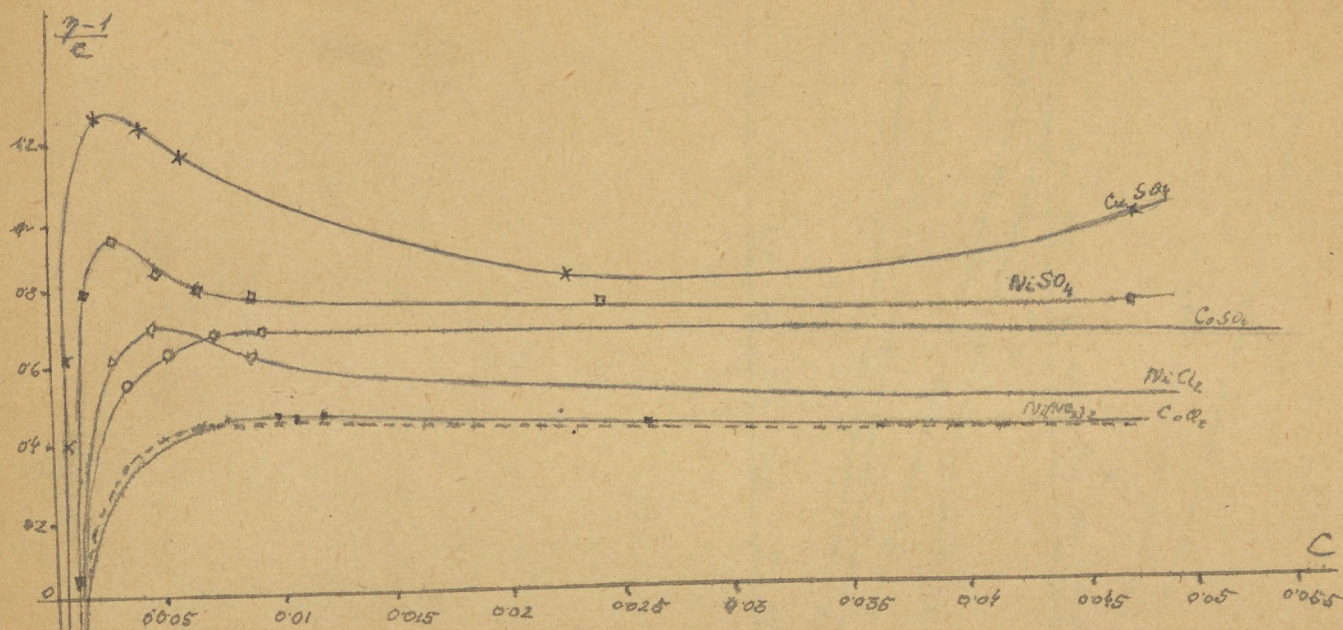
Co Cl<sub>2</sub>

## VI. táblázat.

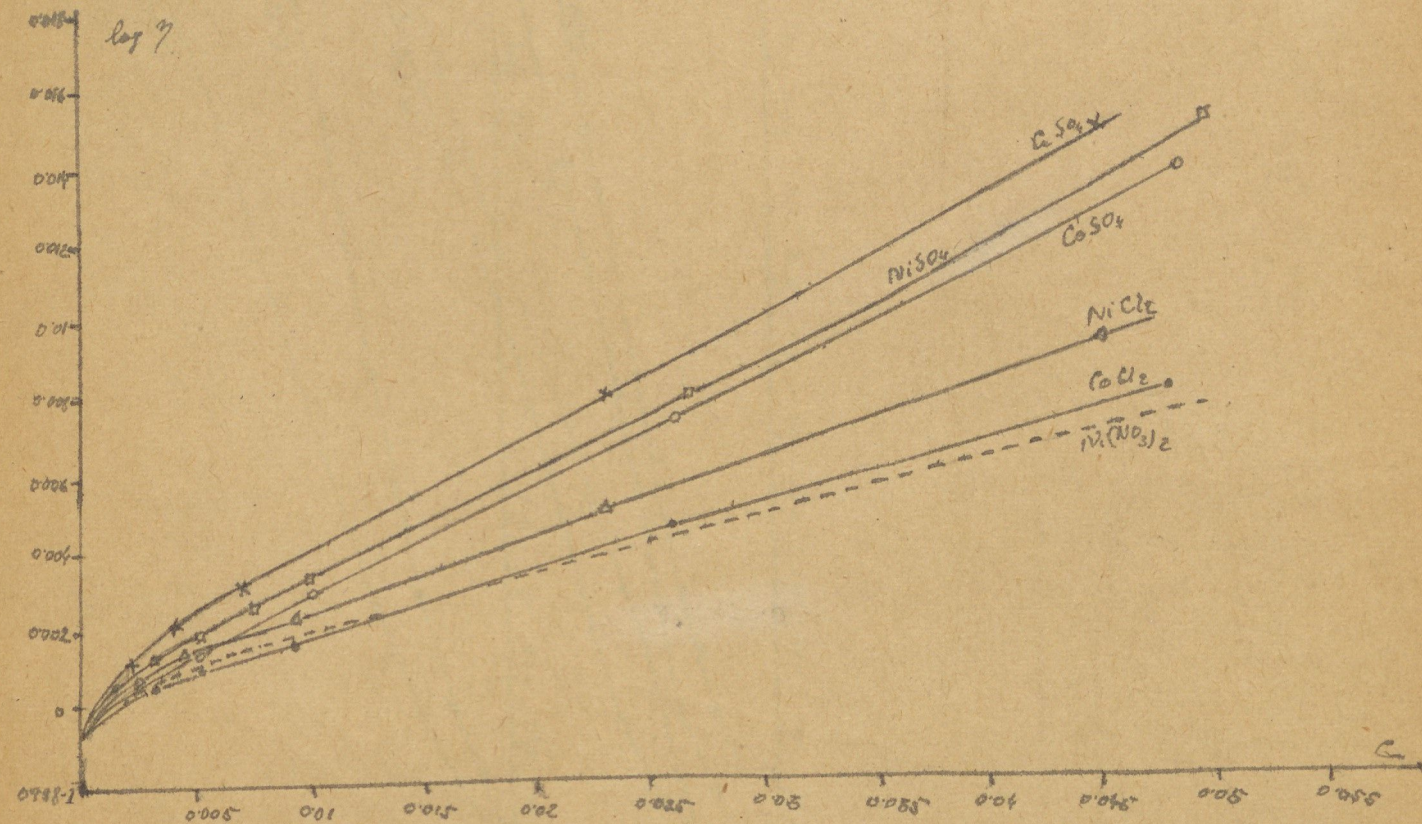
25° C

$c \frac{\text{mol}}{\text{ltr}}$	$\sqrt{c}$	$s_{25}^{25}$ 4	$\eta_{25}^{25}$	$\frac{\eta_{25}^{25}-1}{\sqrt{c}}$	$r_{25}^{25}$	$\frac{r_{25}^{25}-1}{\sqrt{c}}$	$\frac{\eta_{25}^{25}-1}{c}$	A
0.0786046	0.280374	1.005952	1.03148	0.112278	0.969478	-0.108861	0.400460	1.48396
0.0523789	0.228864	1.002976	1.02090	0.0913204	0.97523	-0.0894722	0.399015	1.48437
0.0262119	0.161900	1.000064	1.01118	0.0690546	0.988946	-0.0682764	0.426528	1.528157
0.0104662	0.102304	0.998273	1.004323	0.0422561	0.995695	-0.0420801	0.413043	1.51013
0.00789404	0.0888484	0.997965	1.003110	0.0349229	0.996899	-0.0349021	0.393968	1.48205
0.00529307	0.0727534	0.997708	1.002228	0.030624	0.997777	-0.030624	0.42098	1.52270
0.00288459	0.0537084	0.997411	1.000764	0.0142249	0.999236	-0.0142249	0.0264852	1.30331
0.00104982	0.0324010	0.997197	0.999893	-0.00330236	1.000106	0.00330236	-0.101921	0.903634
0.00079278	0.0281552	0.997142	0.999608	-0.0139228	1.000391	0.0138872	-0.495501	0.610485
0.000528496	0.0229890	0.997101	0.999206	-0.0345382	1.000794	0.0345382	-1.50237	0.222726
0.000105444	0.0102686	0.997074	0.999032	-0.0942680	1.000969	0.0943654	-9.18023	0.476540.10 <sup>-6</sup>
0.0000532003	0.00671362	0.997074	0.998802	-0.164247	1.001194	0.164385	-22.5186	0.164524.10 <sup>-9</sup>
0.0000105958	0.00325512	0.997074	0.997818	-0.670328	1.002187	0.671864	-205.930	0.29161.10 <sup>-89</sup>
0.00000106171	0.00103039	0.997074	0.998720	-1.24224	1.001281	1.24321	-1205.59	0.16826.10 <sup>-523</sup>



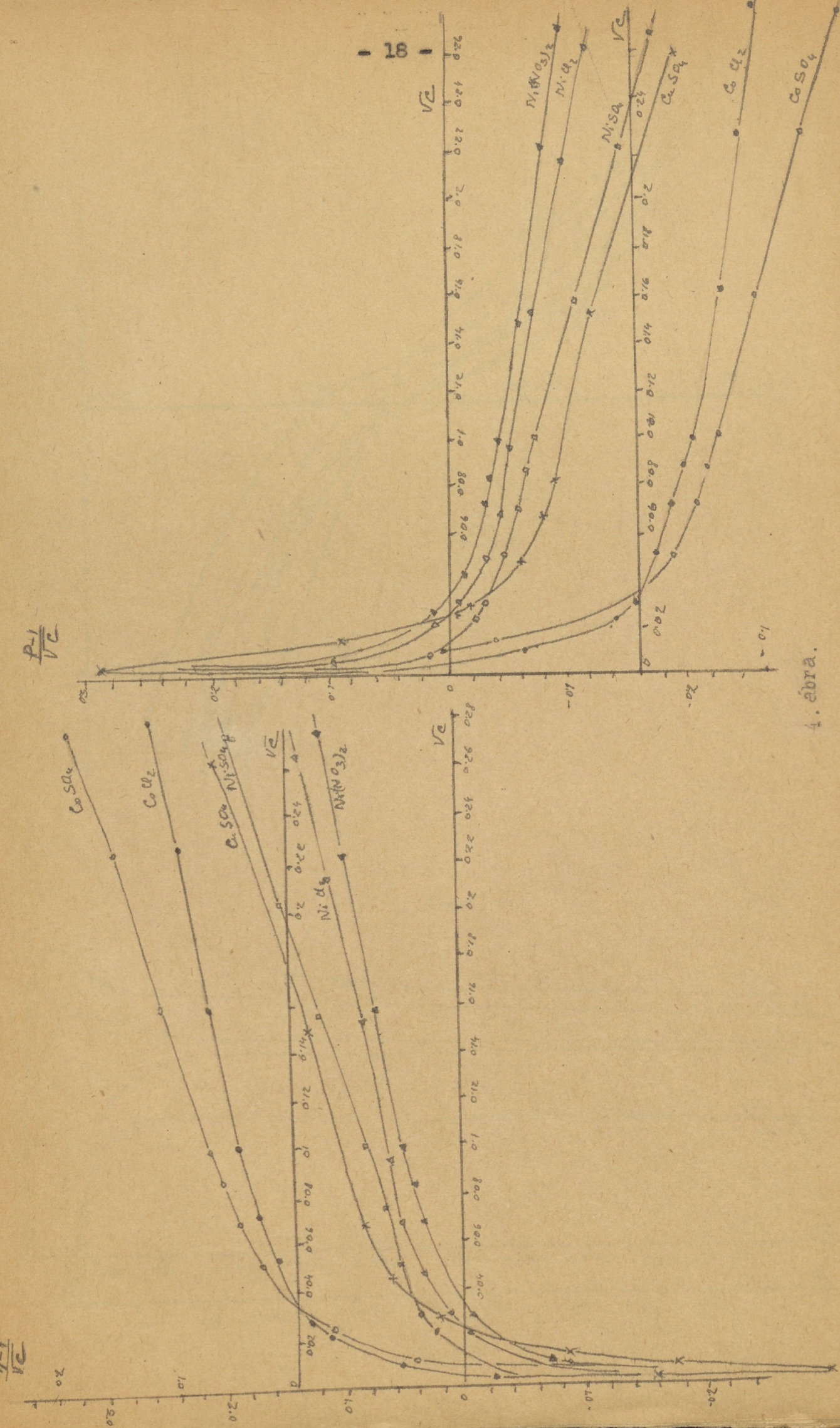


2. ábra



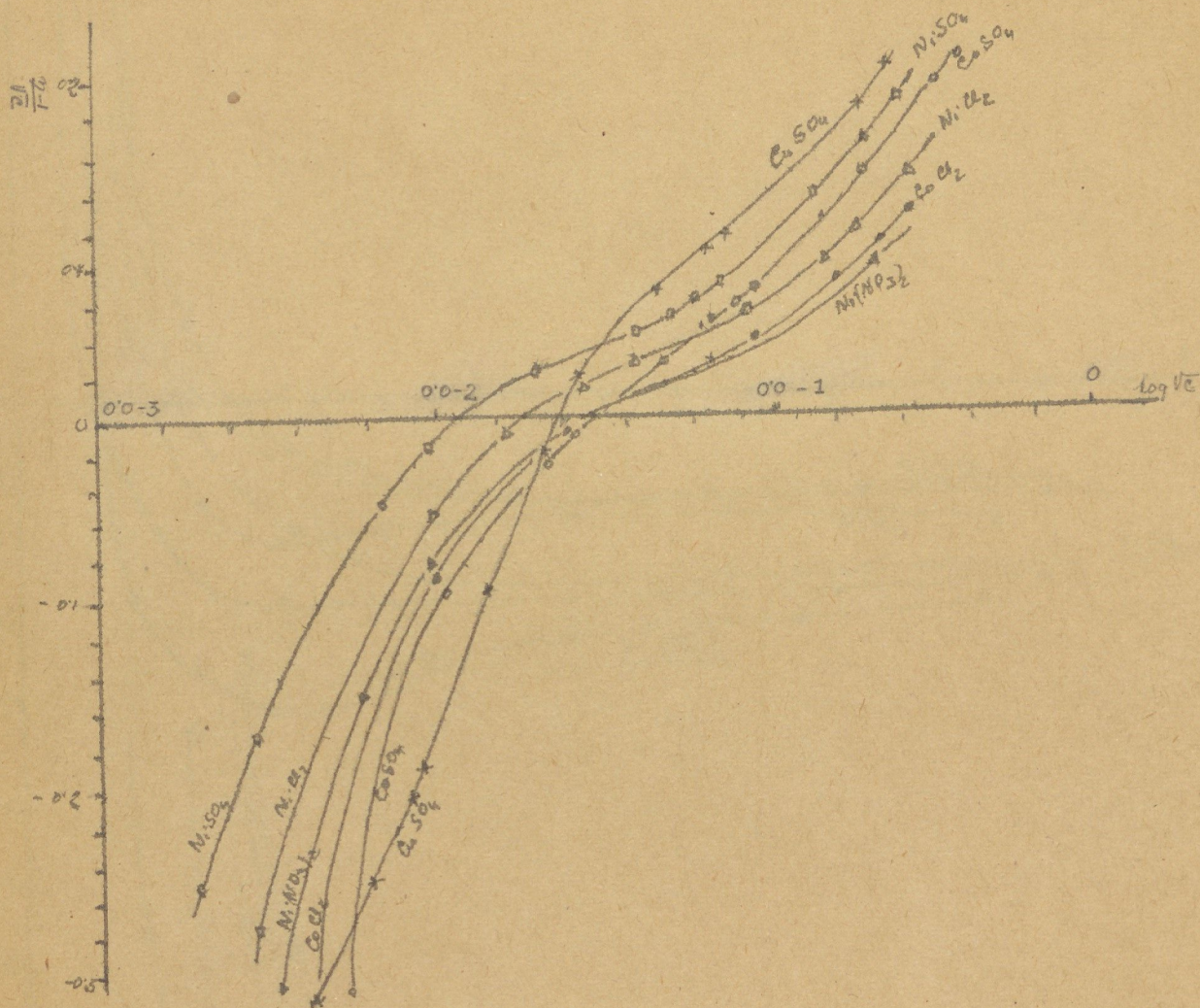
3. ábra



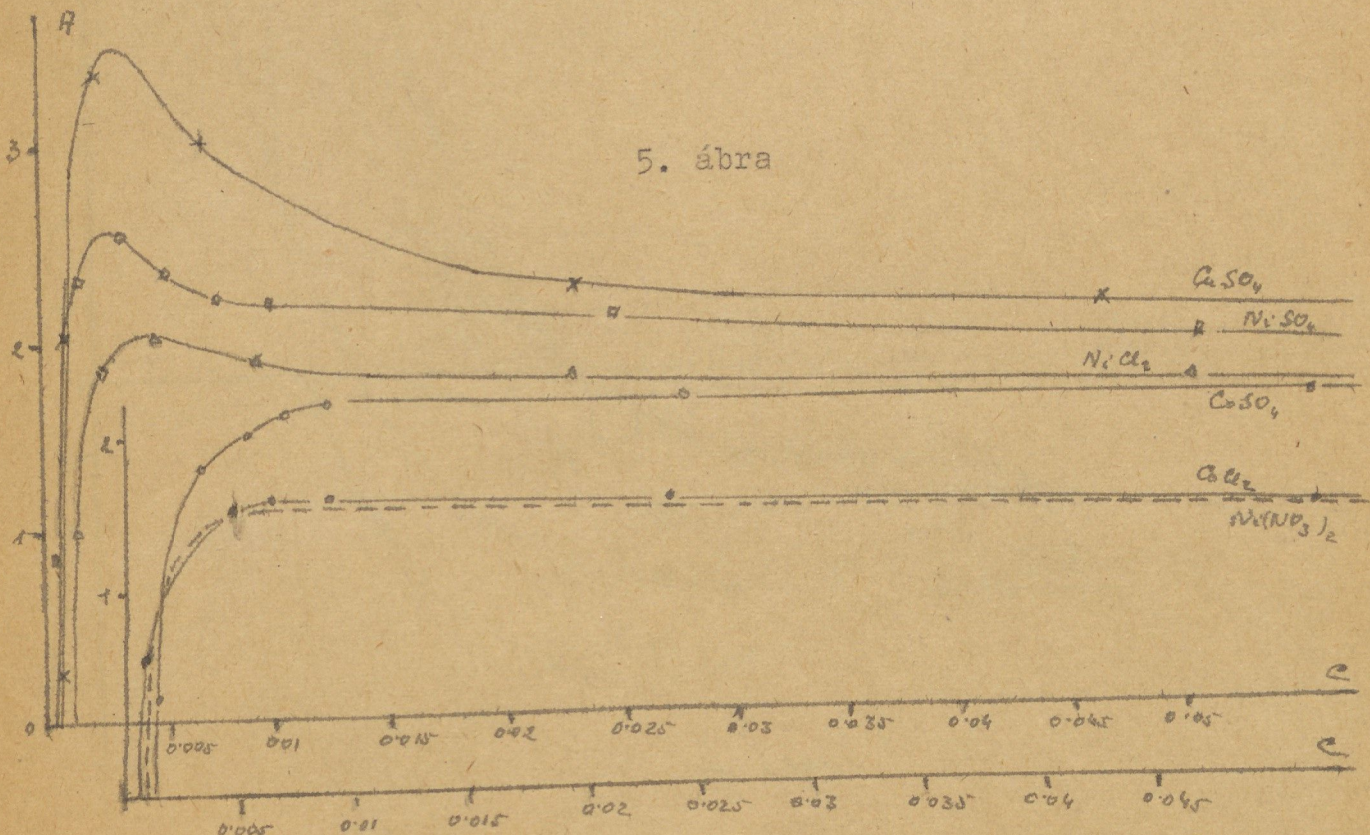


4. ábra.



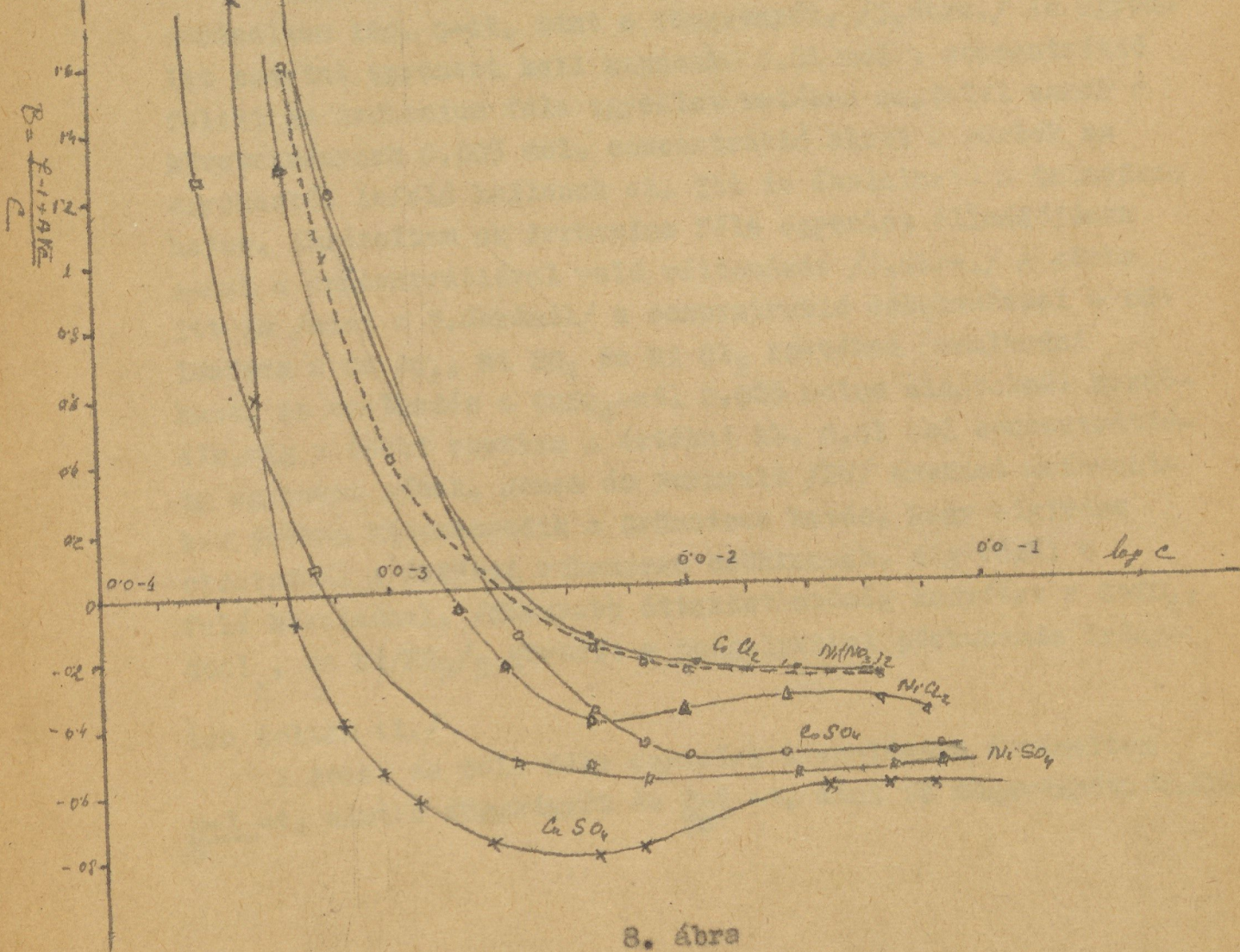
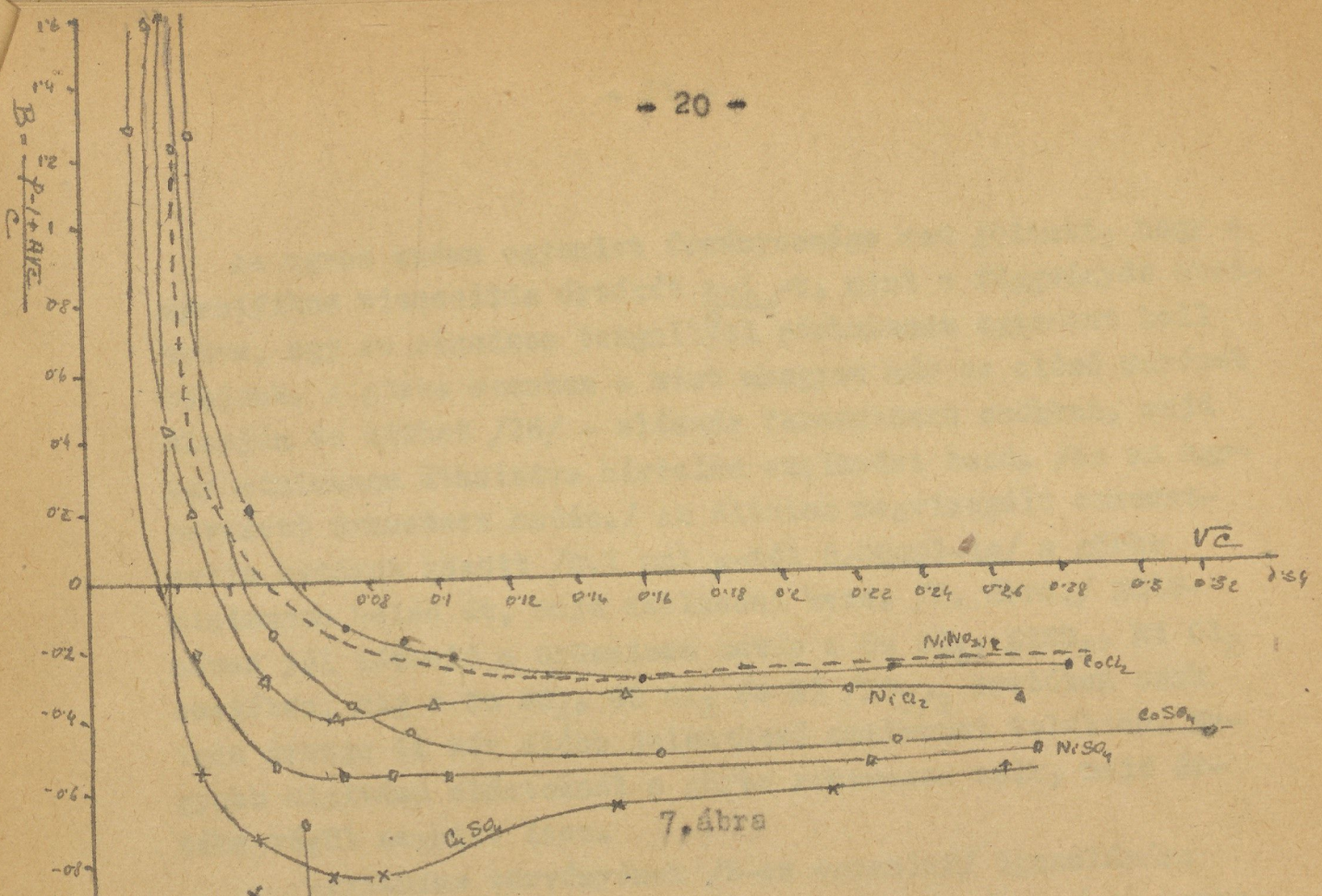


5. ábra



6. ábra







Az egyes számú egyenlet érvényessége azt jelenti, hogy a specifikus viszcositás értékét  $\frac{n-1}{c}$ -t, mint  $c$  függvényét ábrázolva, egy az abszcissa tengellyel párhuzamos egyenest kell kapjunk. A görbe azonban - mint ahogyan már az előző mérések alapján is kitűnt /26/ - először fokozatosan esökken, majd egy minimumon áthaladva hirtelen emelkedni kezd. /ez az úgynevezett Grüneisen hatás./ Az általam megvizsgált koncentráció határok között /0.1 mol/l.-tól 0.00001-ig/ a görbe minimumon halad át, majd emelkedni kezd. /2. ábra./ Különösen jól látható a Grüneisen hatás a  $\text{Cu SO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ni Cl}_2$  esetében, míg a  $\text{Co SO}_4$ ,  $\text{Co Cl}_2$  és  $\text{Ni /NO}_3/2$  esetében csak igen gyenge és már előbb jelentkező maximumot találtam. Nagyobb hígításu oldatoknál a görbe rohamosan esik, majd értéke végül negatív lesz.

Arrhenius törvényének /2-es egyenlet/ igazolására ábrázoltam  $\log. \eta$ -et, mint  $c$  függvényét. /3. ábra./ Az egyenlet szerint egyenest kell kapnunk? 0.01 mol/l. koncentráció felett az Arrhenius féle egyenlet valóban megfelel ennek a követelménynek 0.005 mol. koncentráció alatt a görbék az egyenestől lefelé hajlanak el. Itt is észlelhető a Grüneisen hatás. Ábrázoltam az Arrhenius féle egyenlet állandójának  $A$ -nak a koncentrációval való változását /6. ábra./ A görbe itt is /mint a 3. ábránál/ a koncentráció csökkenéssel - különösen a  $\text{Cu SO}_4$ ,  $\text{Ni SO}_4$  és  $\text{Ni Cl}_2$  esetében - emelkedni kezd. Az emelkedés a  $\text{CuSO}_4$ -nél 0.025 molos oldatoknál kezdődik, míg a többi esetben  $A$  értékei kb. 0.01 mol koncentrációig egyenest adnak. Jones és Fornwalt /28/ szerint metanolban jobban kidomborodik a Grüneisen hatás. Nagy hígításu oldatoknál  $A$  értékei rohamosan esökkennek, míg végül 0 felé közelednek. /Könnyebb áttekinthetőség kedvéért a  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$ , és  $\text{Ni/NO}_3/2$  görbéit a tengelyekkel párhuzamos irányban toltam el./

A Jones és Dole féle egyenlet igazolására ábrázoltam  $\frac{\eta-1}{\sqrt{c}}$ -t, mint  $\sqrt{c}$  függvényét és  $\frac{\eta-1}{\sqrt{c}}$ -t, mint  $\sqrt{c}$  függvényét. /4. áb-



ra/ A állandó értékét itt az ordinátából lementzett darab, míg B-t a görbe iránytangense határozza meg. Az egyenlet érvényességével újabban számos kutató foglalkozott. Asmus /29/ 1-1, 2-1, 3-1 értékű sóknál vizsgálta a Jones-Dole féle egyenletet. Arra a megállapításra jutott, hogy a koncentráció változtatásával  $n-1$  úgy változik, hogy  $\sqrt{c}$ -vel szemben grafikusán ábrázolva S alakú görbét ad. A helyes értékeinek megállapításaikor a méréseket elegendő kis koncentrációig kell folytatni és csak az alacsonyabb koncentrációhoz tartozó értékeket kell extrapolálni. - 0.1 mol. és 0.2 mol koncentráció felett a Jones-Dole féle egyenlet felmondja a szolgálatot, mivel a Debey-Hückel elmélet megfontolásai is csak ilyen koncentrációig érvényesek. Itt a számított értékeknel már magasabb eredményeket kapunk. 0.1 mol-nál magasabb koncentrációban egyezést az amerikai szerzők csupán az uni-univalens sóknál és a  $\text{BaCl}_2$ -nél kaptak. - A görbének kb. 0.1 mol. és 0.0075 mol. koncentráció határok közötti részét extrapolálva sikerült a Falkenhagen Vernon elméleti alapjain számított értékeket megközelíteni. Alacsonyabb koncentrációban a görbék fokozatosan lefelé hajlanak, míg végül az általam vizsgált sóknál 0.001-0.00025 mol. koncentráció között negatív értékeket vesznek fel. - Metanolban a Jones-Dole féle egyenlet - mint ahogyan ezt előző kísérletek mutatták - jóval alacsonyabb koncentrációig érvényes, annak ellenére, hogy itt a disszociáció a vizes oldatével megközelítőleg azonos. Az 5. ábrán  $\frac{n-1}{\sqrt{c}}$ -t, mint  $\log. \sqrt{c}$  függvényét ábrázoltam, hogy a kis koncentrációban lévő értékeket is szemlélhetőbbé tegyem.

A görbék lefutásában bizonyos szabályszerűség észlelhető. Anionok szerint a következő sorrendben csökken a viszcositás: sulfát, chlorid, nitrát. Másrészt mint ahogyan Wagner /4/ észlelte, a növekvő atomsúllyal csökken a viszcositás. Bingham /30/ szerint az elektrolyt oldatok viszcositása additive tevődik össze az oldószer, kation és anion viszcositásából, annál nagyobb minél nagyobb az ionok vegyértéke - másrészt szabálytalanságok is észlelhetők /pl. a  $\text{HgCl}_2$  és  $\text{CdCl}_2$  esetében/, amelyeket



a disszociálatlan molekulák jelenlétével magyaráz. Több bázisu savak savanyu sói magasabb viscositást mutatnak, mint a normális sók. - Ajon /31/ szerint nagy hidratációfokkal rendelkező ionok magas viscositást mutatnak és a viscositásból az ionok hidratáció-fokára is következtetni lehet. Nagy hydróionoknál a fizikai hidratáció is fellép. - Alacsony koncentrációban a negatív viscositás fellépésekor a görbék szabályszerű lefutása már nem észlelhető.

Jones és Talley /13.sz./ egyenletének igazolására A extrapolálással kapott értékeinek felhasználásával számítottam ki B. adatait és ábrázoltam  $f-1+A\sqrt{c}$ -t, mint  $\sqrt{c}$  függvényét. /7.ábra/. Az ordinátából lementezett darab itt B. értékét kell megadja, a görbe iránytangense pedig a Jones és Talley által használt D. állandót. Az egyenlet kb. 0.01 mol. koncentrációig érvényes / $\text{CuSO}_4$ -nél csak kb. 0.02 mol-ig/. B. extrapolálás útján kapott értékei megközelítik a B-nek Jones Dole féle egyenlet alapján, mint iránytangenssel kapott értékeit. B. értékei - lesznek. A 8. ábrán a 14-es számú Onsager és Fuoss féle egyenletet ábrázoltam. Alacsonyabb koncentrációban a negatív viscositás fellépése miatt az egyenletek nem használhatók.

A következő táblázat a Jones-Dole egyenlet állandóit mutatja. Itt feltüntettem a Falkenhagen-Vernon féle egyenlet alapján számított értékeket is. A Co.sók adatai hiányoznak, mivel a használt Landolt-Börnstein féle fizikokémiai táblázatokban a Co aequivalens-vezetőképességére nem találtam megfelelő adatot. A B. állandó értékeinek kiszámítására nincsen megfelelő pontosságú egyenletünk, így csak a kísérleti adatokat tüntettem fel.

VIII. t á b l á z a t .

A	A	B	B
theor	talált	iránytg.	extrapolált
$\text{CuSO}_4 \pm 0.023$	-0.082	-0.606	-0.690
$\text{NiSO}_4 \pm 0.023$	-0.020	-0.56	-0.54
$\text{Ni/NO}_3/2 \pm 0.017$	-0.016	-0.294	-0.275
$\text{NiCl}_2 \pm 0.017$	-0.0192	-0.394	-0.41
$\text{CoSO}_4$ -	-0.018	-0.568	-0.542
$\text{CoCl}_2$ -	-0.0195	-0.33	-0.28



Ezeket az állandókat a görbének kb. 0.1 mol. és 0.0075 mol koncentráció közé eső részének extrapolálásával nyertem. Ennél alacsonyabb koncentrációnál mindegyik törvényszerűség felmondja a szolgálatot. A megvizsgált oldatoknál 0.001-0.00025 mol koncentráció között fellépett a negatív viscositás, itt azonban éppen az alacsony értékű koncentrációval való osztás következtében számolnunk kell a görbe egyes pontjainak lehetséges eltolódásával is.

### Ö s s z e f o g l a l á s .

25°C-on 0.1-0.00001 mol. koncentráció-határok között mértem  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Ni/NO}_3/2$ ,  $\text{CoSO}_4$  és  $\text{CoCl}_2$  vizes oldatainak relatív belső surlódását.

A kapott eredmények alapján vizsgáltam a specifikus viscositás, Arrhenius, Jones-Dole, Jones és Talley, Onsager és Fuoss féle egyenleteket.

A specifikus viscositás és az Arrhenius féle egyenlet a Grüneisen Katás fellépése miatt nem használható elég jól az említett koncentráció határok között.

A Jones és Dole féle egyenlet kb. 0.1 mol- 0.0075 mol. koncentrációig érvényes.

Az említett koncentráció határok között extrapolált A értékei jól megegyeznek a Falkenhagen-Vernon elmélete alapján számított A értékekkel.

Jones és Talley és Onsager és Fuoss egyenletei kb. 0.01 mol koncentrációig érvényesek. Extrapolálás útján B értékeit sikerült megkapni, melyek B-nek, mint iránytangensnek a Jones és Dole féle egyenlet alapján kapott értékeivel jól megegyeznek.

0.001 mol- 0.00025 mol. koncentráció között minden esetben fellépett a negatív viscositás. Itt már a felállított törvényszerűségek nem érvényesek.



I r o d a l o m .

1. A. Sprung: Pogg. Ann.Phys.Chem. 159, /1876/1.
2. Sv. Arrhenius: Z.phys.Chem. 1, /1887/ 285.
3. R.Reyher: Z.phys.Chem. 2, /1888/744.
4. J.Wagner: Z.phys.Chem. 5, /1890/ 31.
5. E. Grüneisen: Wiss.Abh. Phys.-Techn.Reichanst.4. /1905/ 151,237.
6. Gr.Jones és M.Dole: J. Amer.Chem.Soc. 51, /1929/ 2950.
7. H.Falkenhagen: Elektrolyte. S.Hirzel Leipzig /1932/ 243.
8. B.E.Finkelstein: Physik. Z.31, /1930/ 130, 165.
9. W.M.Cox. és J.H.Wolfenden: Proc.Roy.Soc.A. 134 /1934/ 413.
10. V.D.Laurence és J.H. Wolfenden: J.Chem.Soc. /1934/ 1144.
11. Gr.Jones és S. Talley: J.Amer.Chem.Soc. 55. /1933/ 4124.
12. L.Onsager és W. Fuoss: J.Phys.Chem.36. /1932/ 2689.
13. W. Sutherland: Phyl.Mag. /5/ 50. /1900/ 481.
14. M.P.Applebey: J.Chem.Soc. 97, /1910/ 2000.
15. Gr.Jones és W.R.Vrazey: Am.Chem.J.34, /1907/ 405.
16. F.H.Getman: J.Amer.Chem.Soc. 39. /1908/ 721.
17. G.Tamman és H.Rabe: Z.anorg.allg.Chem. 168. /1927/ 73.
18. A.J.Rabinovich: J.Amer.Chem.Soc. 44. /1922/ 954.
19. L.Dede: Helv.Chim.Acta 44 /1931/ 743.
20. T. Ishikawa és T.Baba: Bull.Chem.Soc.Japan 10 /1935./ 153.
21. H.Hlich Zt angew.Chem. 49. /1936/ 279.
22. L.H.Adams: J.Amer.Chem.Soc. 53. /1931/ 3769.
23. G. Tamman: Z.anorg. allg. Chem. 158. /1926/ 1.
24. E.Cohen és H.Bruins: Z.phys.Chem. 103. /1923/ 432.
25. Kiss Á. Winkler M. és Trebitsch R: Z. anorg.allg.chem./Sajtó alatt/
26. Winkler M. Doktori értekezés. Szeged. 1936.
27. Trebitsch R. Doktori értekezés. Szeged. 1938.
28. Gr.Jones és H.J.Fornwalt: J.Amer.Chem.Soc.57./1935/ 2041
29. Vgl.E.Asmus: Ann.Physik. /5/ 35. /1939/ 1; 36. /1939/ 166.
30. E.C. Bingham: J.phyzik.Chem.45. /1941/ 885-903.
31. G.Ajon: Chim.Ind.Agrico.Biol.Realissas. 17. /1941/ 474-76.



Dolgozatomat a Szegedi Tudományegyetem általános és szerves-  
vegytani intézetében készítettem.

Ezúton is hálás köszönetet mondok az Intézet Igazgatójának,  
Dr. Kiss Árpád egyetemi ny.r.tanár Ur Önméltóságának, aki ál-  
landó szíves utasításait és tanácsait munkám sikeres  
befejezését lehetővé tette.

Szeged, 1944.

